



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

Multi-anchoring Phenoxazine 계
염료감응제의 합성과 광전 특성 평가

Design of Multi-anchoring Phenoxazine Dyes for
Dye-Sensitized Solar Cells

2013년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 해 중

Multi-anchoring Phenoxazine 계
염료감응제의 합성과 광전 특성 평가

Design of Multi-anchoring Phenoxazine Dyes
for Dye-Sensitized Solar Cells

지도교수 김 재 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2013 년 2 월

서울대학교 대학원
재료공학부
김 해 중

김 해 중의 석사 학위논문을 인준함

2013 년 2 월

| | | |
|-------|-------|-----|
| 위 원 장 | 서 용 석 | (인) |
| 부위원장 | 김 재 필 | (인) |
| 위 원 | 곽 승 엽 | (인) |

초 록

본 연구에서는 Phenoxazine에 기초한 염료감응형 태양전지용 염료감응제 4종을 합성하고 그 특성을 평가하였다. 새로운 염료감응제는 전자주개그룹으로 Phenoxazine을, 전자받개그룹으로 cyanoacetic acid를 각각 도입하였다. 이 때, 추가적인 전자주개그룹으로 methoxy phenyl group과 bi-anchoring group을 도입함으로써 광전기적 특성 및 효율 향상을 꾀하였다.

Phenoxazine의 N에 butyl기가 달린 염료감응제에 비해서 methoxy phenyl기가 달린 염료감응제의 경우 N에 달린 methoxy phenyl기가 phenoxazine 판에 대해 90° 의 각도로 뒤틀리면서 aggregation을 방지하는 효과를 보이며 V_{OC} 가 향상되었다. 반면 phenoxazine의 N에 orbital overlap을 감소시켜 염료 전체의 conjugation이 약화되면서 blue shift 하였고 그 결과로 J_{SC} 가 감소하였다. 또한 bi-anchoring group이 도입된 염료감응제는 mono-anchoring group이 도입된 염료감응제에 비해서 bathochromic shift를 보이며 흡수파장이 장파장화 하였으며 J_{SC} 값이 향상되었다. 하지만 anchoring group이 늘어나면서 TiO_2 표면에 proton이 증가하며 TiO_2 의 conduction band가 낮아지고 V_{OC} 가 감소하였다.

결과적으로 합성한 4종의 염료감응제 모두 V_{OC} 와 J_{SC} 의 증감에 따라 대략 5% 대의 광전변환효율을 갖는다.

목 차

| | |
|---------------------------------|----|
| 초록 | i |
| 목차 | ii |
| Figure List | iv |
| Scheme List | v |
| Table List | v |
| 1. 서론 | 1 |
| 2. 염료감응형 태양전지 이론 및 염료의 설계 | 3 |
| 2.1. 염료감응형 태양전지 | 3 |
| 2.1.1. 염료감응형 태양전지의 구성 | 3 |
| 2.1.2. 염료감응형 태양전지의 구동 원리 | 5 |
| 2.1.3. 염료감응제의 조건 | 7 |
| 2.2. 염료감응제의 선정과 연구의 타당성 | 9 |
| 2.3. 염료감응제의 설계 및 구조 | 10 |
| 3. 실험방법 | 12 |
| 3.1. 시약 및 장비 | 12 |
| 3.1.1. 시약 | 12 |

| | |
|--|----|
| 3.1.2. 장비 | 12 |
| 3.1.2.1. 염료감응제의 구조 분석 | 12 |
| 3.1.2.2. 염료감응제의 광학적, 전기화학적 특성 분석 | 13 |
| 3.1.2.3. 염료감응형 태양전지의 특성 분석 | 13 |
| 3.2. 염료감응제의 합성 | 14 |
| 3.2.1. B1의 합성 | 19 |
| 3.2.2. B2의 합성 | 20 |
| 3.2.3. M1의 합성 | 21 |
| 3.2.4. M2의 합성 | 22 |
| 3.3. 염료감응형 태양전지의 제작 | 23 |
| 3.4. 염료감응제의 분자 모델링 | 25 |
| 4. 실험 결과 및 논의 | 27 |
| 4.1. 염료감응제의 광학적 특성 분석 | 27 |
| 4.2. 염료감응제의 전기화학적 특성 분석 | 30 |
| 4.3. 염료감응형 태양전지의 광전기적 특성 평가 | 34 |
| 4.4. 염료감응형 태양전지의 임피던스 특성 평가 | 39 |
| 5. 결론 및 요약 | 42 |
| 6. 참고 문헌 | 44 |
| Abstract | 47 |

[Figure List]

| | |
|---|----|
| Fig.1 염료감응형 태양전지의 구조 | 4 |
| Fig.2 염료감응 태양전지의 구동원리와 에너지준위 | 6 |
| Fig.3 염료감응제의 설계 및 구조 | 11 |
| Fig.4 Synthetic scheme of B1, B2, M1 and M2 | 14 |
| Fig.5 Absorption spectra of B1, B2, M1 and M2 | 29 |
| Fig.6 Absorption spectra of B1, B2, M1 and M2 on TiO_2 | 29 |
| Fig.7 Cyclic Voltammetry graphs of B1, B2, M1 and M2 | 33 |
| Fig.8 Absorption and Emission spectra of B1, B2, M1 and M2 | 33 |
| Fig.9 HOMO, LUMO levels of B1, B2, M1 and M2 | 34 |
| Fig.10 IPCEs of B1, B2, M1 and M2 (with 10mM CDCA) | 37 |
| Fig.11 I-V curves of B1, B2, M1 and M2 (with 10mM CDCA) | 37 |
| Fig.12 Dark Currents of B1, B2, M1 and M2 | 38 |
| Fig.13 FT-IR of B2 | 38 |
| Fig.14 FT-IR of M2 | 38 |
| Fig.15 Nyquist plots of B1, B2, M1 and M2 | 40 |
| Fig.16 Electron Lifetimes of B1, B2, M1 and M2 (dark condition) | |

| | |
|-------|----|
| | 41 |
|-------|----|

| | |
|--|----|
| Fig.17 Bode plots of B1, B2, M1 and M2 | 41 |
|--|----|

[Scheme List]

| | |
|---------------------------------|---|
| Scheme.1 염료감응형 태양전지의 구동원리 | 6 |
|---------------------------------|---|

[Table List]

| | |
|--|----|
| Table.1 Optimized structures and electronic distributions in HOMO and LUMO levels of the prepared dyes B1, B2, M1 and M2 | 26 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| Table 2. Photophysical and electrochemical properties of B1, B2, M1 and M2 | 30 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| Table 3. Photovoltaic performance of DSSCs based on organic dyes | 39 |
|--|----|

1. 서론

최근 기존의 에너지 자원의 고갈 및 환경적인 문제로 인해서 대체에너지에 대한 관심이 증가해 왔다. 특히 여러 대체에너지 중에서 태양전지는 태양빛을 받아서 에너지로 변환시키기 때문에 매력적인 에너지원 중에 하나이다. 염료감응형 태양전지(DSSC)는 실리콘 태양전지에 비하여 상대적 생산 원가가 1/5로 경제적이고, 모듈 가격도 염료감응형 태양전지가 0.60-0.80\$/W로 실리콘 태양전지의 3-8\$/W 보다 경제적이다[1-2]. DSSC를 이루는 여러 요소 중에서 가장 결정적인 부분은 dye-sensitizer로 효율에 중요한 역할을 한다. 기존에 많이 연구된 Ru-sensitizer는 11% 이상의 높은 효율을 가지는 장점이 있지만, 희귀 금속인 Ru의 비싼 가격으로 인해서 상업화에 제한이 있다. 반면 유기염료는 상대적으로 재료의 가격이 저렴하기 때문에 가격 대비 효율성이 Ru-sensitizer보다 높고 상업적으로 적용하는데 훨씬 유리하다. 또한 합성의 용이성, 높은 몰 흡광계수 및 구조 설계의 제약이 적다. 또한 metal complex에 비해 환경적인 문제가 적기 때문에 최근에 많은 연구가 진행되고 있다[3].

일반적으로 기존의 DSSC용 유기 염료의 구조 디자인은 전자주개그룹(D), conjugated linker(π) 그리고 전자받개그룹으로 구성되어 있다. 이러한 D - π - A 구조에서는 전자가 전자주개그룹으로부터 conjugated linker를 거쳐서 전자받개그룹으로 전자가 이동하여 최종적으로 semiconductor에 주입된다. 지금까지 perylene, coumarin, triphenyl-

lamine, indoline, carbazole, phenothiazine 등을 사용한 많은 유기 감광제가 개발되어 왔으며, DSSC 에 성공적으로 적용되었다.

Phenoxazine 은 전자가 풍부한 nitrogen atom 과 oxygen heteroatom 을 포함하는 heterocyclic 구조로 높은 전자공여 능력을 가지며, phenothiazine, triphenylamine과 구조적으로 유사하다. 따라서 높은 효율을 기대할 수 있는 후보군 중 하나로 여겨지고 있으나 아직까지 상대적으로 많은 연구가 진행되지 않았다.

본 논문에서는 Phenoxazine을 모체로 하는 염료감응형 태양전지용 염료감응제를 합성하고, 이를 이용한 태양전지 셀을 제작하여 광전기적 특성을 측정 하였으며, 염료감응형 태양전지에 대한 적용 가능성, 효율변화, 개방전압(V_{OC}) 및 전류밀도(J_{SC})에 대한 연구를 진행하였다.

2. 염료감응형 태양전지 이론 및 염료의 설계

2.1. 염료감응형 태양전지

2.1.1. 염료감응형 태양전지의 구성

염료감응형 태양전지의 구성요소는 빛을 흡수하여 광전자를 발생시키는 염료감응제, 염료와 흡착이 가능한 n-형 반도체, 광전자를 발생시킨 감응제에 전자를 제공하는 역할을 하는 산화-환원 전해질, 금속 대전극 및 전도성 기판 등이 있다.

염료감응제는 염료감응형 태양전지의 효율과 색상에 영향을 주는 중요한 부분이다. 현재 보고된 염료감응제 가운데 최대 효율을 나타내는 염료는 Gratzel 그룹에서 개발한 porphyrin을 모체로 한 YD2-o-C8로 12.3%의 광전변환효율을 나타낸다. YD2-o-C8가 높은 광전변환효율을 보이는 이유는 가시광선에서 넓은 흡수 스펙트럼을 갖고, 전자의 여기상태(excited state)가 길며, 여기상태의 LUMO level과 TiO_2 의 전도대 사이의 에너지 간격이 적절하기 때문이다[4]. 유기 염료감응제는 가격이 저렴하고 다양한 분자 디자인이 가능하며, 합성과 정제가 용이한 편이다. 그리고 HOMO-LUMO level의 변화를 통해서 다양한 색상과 더불어, 효율에 영향을 주는 인자인 V_{OC} , J_{SC} 를 향상시킬 수 있기 때문에 유기염료 감응제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[5].

n-형 반도체로는 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 등이 사용되는데, 염료감응

형 태양전지에는 현재 TiO_2 가 가장 많이 사용되며, 좋은 효율을 보이는 물질이다. 최근에는 TiO_2 의 표면처리를 통해 효율 증가를 위한 새로운 시도가 이루어지고 있다. 산화-환원 전해질은 I^-/I_3^- 와 같이 산화-환원 종으로 구성되어 있다. I^- 이온의 source로는 LiI , NaI , 알칼암모늄 요오드, 이미다졸리움 요오드 등이 사용되며, I_3^- 이온은 I_2 를 용매에 녹여 생성시킨다. 금속 대전극 소재로는 Pt 가 일반적으로 사용되고 있으며, 요오드와 화학적 반응이 없는 금속, 탄소, 전도성 고분자 또는 이들간의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 전도성 기판으로 사용되는 물질은 TiO_2 를 500°C 정도로 처리하는 과정이 필요하므로 열적 안정성을 먼저 고려하여 선택해야 한다. 현재 많이 사용되고 있는 전도성 기판은 F-doped $\text{SnO}_2(\text{FTO})$ 이다[6-8]. 개략적인 염료감응형 태양전지의 구조를 Fig.1에 나타내었다.

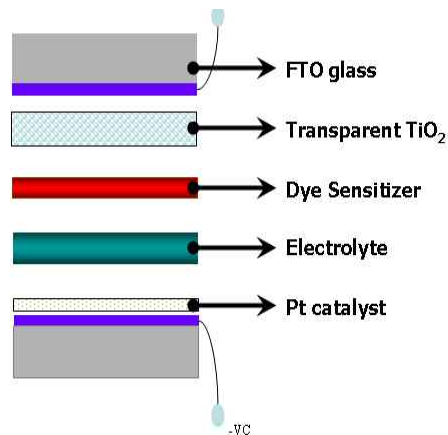
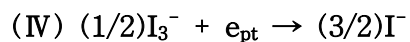
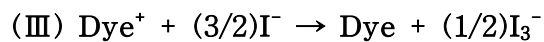
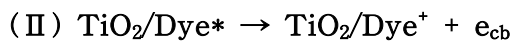
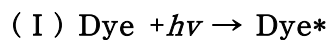


Fig.1 염료감응형 태양전지의 구조

2.1.2. 염료감응형 태양전지의 구동 원리

염료감응 태양전지는 식물의 광합성 원리를 응용한 소자로 빛 에너지를 흡수하는 기능의 염료를 금속산화물인 TiO_2 에 흡착시켜 태양전지에 적용한 것이다. Scheme.1과 Fig.2는 염료감응 태양전지의 구동 원리를 보여주고 있다. 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노 입자 반도체 산화물 전극에 태양빛이 흡수되면 염료분자는 전자-홀 쌍을 생성하며(I), 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다(II). 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노 입자간 계면을 통하여 투명 전도성막으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다(III). 염료분자에 생성된 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되어(IV) 염료감응 태양전지의 작동 과정이 완성된다.

염료감응 태양전지가 한번의 cycle을 마치는 동안, 전자 주입은 펨토초(femto second, 10^{-15} s), 내지 피코초(pico second, 10^{-12} s)의 매우 빠른 속도로 주입이 되며, 산화된 염료는 수 나노초(nano second, 10^{-9} s)내에 재생이 된다. 이때 TiO_2 에 주입된 전자는 전해질 이동(dark current)과 산화된 염료로의 이동(recombination)이 발생할 수 있다. 하지만 이것들이 일어나는 속도는 마이크로초(micro second, 10^{-6} s)에서 밀리초(milli second, 10^{-3} s) 정도로 다소 느리기 때문에 여기 되어 주입된 주입된 대부분의 전자는 TiO_2 에 주입되어 전도성 기관으로 이동한다[6-7].



Scheme.1 염료감응형 태양전지의 구동원리

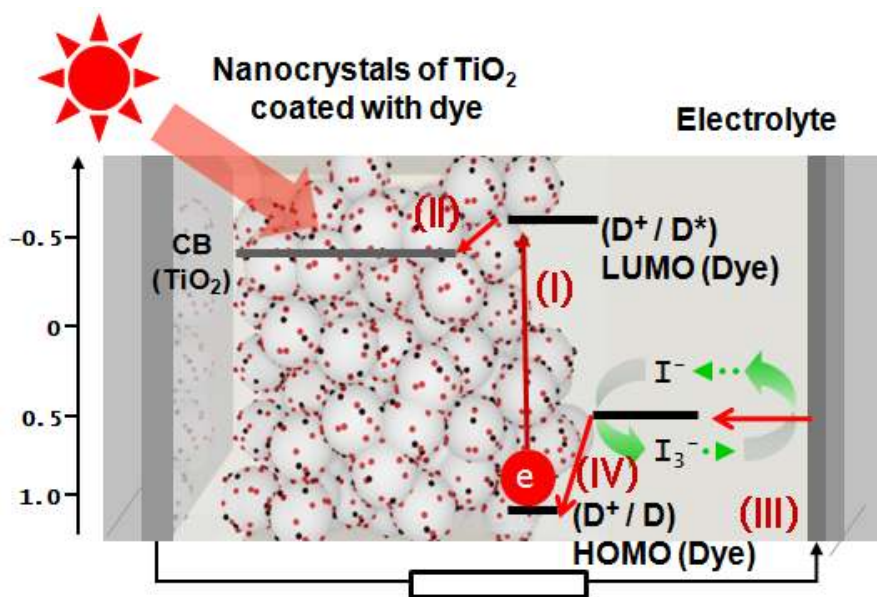


Fig.2 염료감응 태양전지의 구동원리와 에너지준위

2.1.3. 염료감응제의 조건

염료감응제가 기본적으로 TiO_2 로 전자를 주입하기 위해서는 염료감응제가 TiO_2 와 흡착을 이루어야 하는데, 이러한 흡착을 가능하게 하는 분자들을 anchoring group이라 하며 염료감응제는 반드시 이를 포함해야 한다. 기존에 연구된 대부분의 염료감응제는 anchoring group으로 carboxylic acid group ($-\text{COOH}$)을 포함하고 있으며, 그 외에는 catechol, hydroxamic acid, phosphonic acid, sulfonic acid 등도 보고되었다[11].

유기염료감응형 태양전지의 염료감응제는 n-형 반도체, 그 중에서도 가장 많이 사용되는 TiO_2 와 전해질과의 에너지 레벨이 적절하게 조화를 이루어야 한다. 일반적으로 염료감응제가 TiO_2 로 전자를 주입하기 위해서는 염료의 LUMO level이 TiO_2 의 conduction band(vs NHE -0.5eV)보다 negative 해야 하며, 기존 연구에서는 최소 0.2eV 이상 negative 해야 염료감응제에서 TiO_2 로 효율적으로 전자가 주입된다고 보고되었다[12].

전자의 주입으로 인해 산화된 염료감응제가 다시 여기가 되기 위해서는 전해질로부터 전자를 받아 환원이 이루어져야 한다. 전해질로부터 산화된 염료감응제가 전자를 받기 위해서는 염료감응제의 HOMO level이 전해질의 산화-환원 포텐셜(vs NHE 0.4eV)보다 positive 한 값을 가져야 한다.

염료감응제는 태양광을 에너지로 변환시키는 것이기 때문에 태양광을 흡수하는 파장 영역의 범위가 넓어야 한다. 특히 태양에너지의 최대방출 파장 영역은 가시광선 영역이며, 그 중 최대 에너지 방출 파장 영역인 500~600nm 부근의 빛을 염료감응제는 최대한 많이 흡수할 수 있어야 한다. 그리고 높은 몰 흡광계수는 많은 양의 태양광을 흡수해 에너지로 변환시킬 수 있는 기회를 제공하므로 높은 에너지 변환 효율을 갖는 염료 감응형 태양전지를 만드는데 유리하다.

염료감응제는 산화-환원 반응을 반복하므로 전해질에 대한 내화확성이 뛰어나야 함은 물론이고, 태양광이 존재하는 실외에서 지속적으로 열을 받아야 하므로 내열성 면에서도 상당히 높은 온도 범위에서 효율 저하나 분해가 일어나지 않는 성질을 보여야 한다. 특히 태양광이 존재하는 실외 조건에서 장시간 노출 시 V_{OC} , J_{SC} , FF(fill factor), 효율 등 태양전지 특성의 변화가 일어나지 않아야 상용화를 이룰 수 있다.

2.2. 염료감응제의 선정과 연구의 타당성

염료감응형 태양전지에 사용되는 염료는 루테늄계 유기금속화합물과 순수 유기화합물이 알려져 있다. 지금까지 알려진 염료 중에는 루테늄계 유기금속화합물이 11% 이상의 높은 효율을 가지는 장점이 있지만 희귀 금속인 루테늄은 가격적인 측면에서 불리하며 구조적 변이도 용이하지 않다. 이러한 루테늄계 유기금속화합물의 단점을 극복하고자 루테늄과 같은 금속이온을 함유하지 않은 순수 유기물 염료가 최근에 연구되었다. 순수 유기화합물은 합성이 비교적 쉽고 경제적인 장점이 있으며 염료의 구조적 변화가 용이하다. 가장 많이 연구가 진행된 염료 모체로써 Triphenylamine, Phenothiazine, Perylene, coumarine 등이 있으며 이들 염료 모체는 전자가 풍부한 것이 특징이다.

Phenoxazine은 고효율을 나타내는 염료 모체인 Triphenylamine, phenothiazine과도 유사한 구조를 가진 염료 모체로, 전자가 풍부한 nitrogen atom과 oxygen atom을 포함하고 있으며 높은 전자공여 능력을 가진다. 따라서 phenoxazine 염료 모체의 기본적인 구조로도 높은 효율을 보이고 있다. Triphenylamine, Phenothiazine 등의 염료 모체들에 비해 염료감응형 태양전지용 염료감응제로 상대적으로 연구가 덜 진행되어 앞으로의 연구에서 구조적인 변화를 통해 높은 효율을 기대할 수 있을 것으로 보인다.

본 논문에서는 효율을 높이기 위해서 주로 연구되어온 mono-anchoring

의 구조에서 벗어나 bi-anchoring system을 도입하였다. 또한 N 위치에 추가적인 donating group의 역할로써 methoxy phenyl group을 도입하여 광학적 특성, 전기화학적 특성, 광전기적 특성 및 효율변화를 토대로 염료감응형 태양전지에 대한 적용 가능성에 대해 연구하였다.

2.3. 염료감응제의 설계 및 구조

유기염료의 일반적인 구조는 D-A(Donor-Acceptor) 형태를 갖는다. D는 전자가 풍부한 그룹 (electron rich group)으로서 전자주개그룹 (electron donor group)을 나타낸다. A는 전자받개그룹 (electron acceptor group) 및 흡착기(anchoring group)을 나타낸다.

본 연구에서는 Phenoxazine의 N에 butyl기를 달아주고 mono-anchoring 구조인 염료감응제 E)-(10-butyl-10H-Phenoxazine-3-yl)-2-cyano-acrylic acid를 B1이라 명명하였고, B1구조에 bi-anchoring group을 도입한 염료감응제 3,3'-(10-butyl-10H-phenoxazine-3,6'-diyl) bis[2-cyano-acrylic acid]를 B2로 명명하였다. Phenoxazine의 N에 추가적인 donating group인 methoxyphenyl기를 달아주고 mono-anchoring 구조인 염료감응제 (E)-10-((4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3-yl)-2-cyanoacetic acid를 M1으로 명명하고, M1구조에 bi-anchoring group을 도입한 염료감응제 3,3'-10-((4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3,6'-diyl) bis[2-

cyanoacrylic acid]를 M2로 명명하였다. 각 염료감응제의 구조는 Fig.3과 같다.

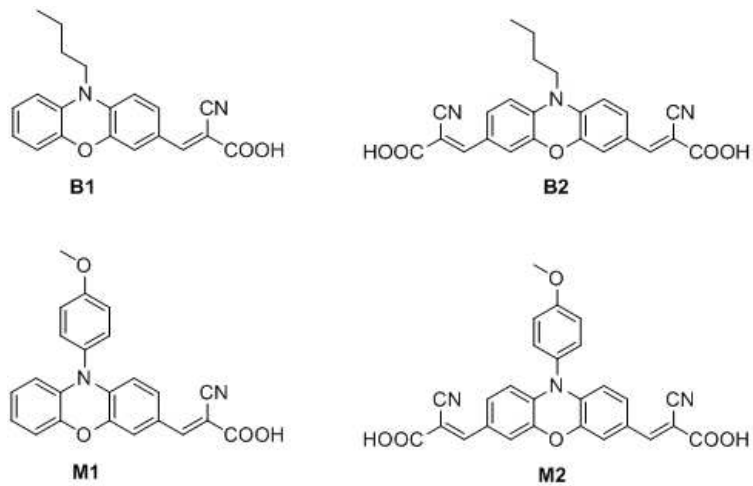


Fig.3 염료감응제의 설계 및 구조

3. 실험 방법

3.1. 시약 및 장비

3.1.1. 시약

합성을 위한 모든 시약은 Sigma-Aldrich와 TCI에서 구입하였고, 97% 이상의 순도로서 별도의 정제 없이 사용하였다. 반응 용매는 모두 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, Column chromatography에 사용된 용매는 삼전화학 제품을 사용하였다. 샌드위치 셀 제작에 사용된 TiO_2 는 KIST에서 직접 제작한 것을 사용하였으며, F-doped tin oxide glass는 (TEC-8, 8ohm/square, 2.3mm thick) Pilkington사 제품을 사용하였다.

3.1.2. 장비

3.1.2.1. 염료의 구조 분석

합성한 염료감응제의 구조를 확인하기 위해 NMR, Mass Spectrometer(MS)를 측정하였다. NMR은 Bruker사의 Avance 500(500MHz), Avance 600(600MHz), Mass는 JEOL 사의 JMS-600W를 각각 사용하였다. Bi-anchoring group의 흡착 상태를 확인하기 위하여 FT-IR을 측정하였으며 Thermo Scientific사의 Nicolet 6700을 사용하였다.

3.1.2.2. 염료의 광학적, 전기화학적 특성 분석

염료감응제의 특성을 평가하기 위해서 흡광 스펙트럼은 Hewlett-Packard사의 8452A, 발광 스펙트럼은 Photon Technology International사의 Photo luminescence, Cyclovoltametry(CV)는 Potentiostat/Galvanostat사의 Model 273A를 각각 이용하여 측정하였다. Cyclovoltametry(CV)를 이용하여 염료감응제의 산화포텐셜을 측정할 때, 염료감응제를 dichloromethane에 0.1M의 농도로 용해한 용액을 사용하였다. 또한 Ag/Ag^+ 전극을 기준전극(reference electrode)로, 탄소전극을 working electrode로, 백금을 상대전극(counter electrode)으로 각각 사용하였다.

3.1.2.3. 염료감응형 태양전지의 특성 분석

염료감응형 태양전지의 특성을 평가하기 위해서 염료감응제의 I-V 특성을 측정하는 solar simulator는 1000W의 Xenon lamp를 광원으로 사용하였고 1 sun light을 만들기 위해 NREL-calibrated Si solar cell(KG-5 filter)를 사용하였다. 또 IPCE를 측정하기 위해 75W Xenon lamp의 monochromic beam을 이용해 300~800nm를 10Hz 속도로 측정하였다.

3.2. 염료감응제의 합성

4종의 염료감응제의 합성 scheme은 Fig. 4 에 나타내었다.

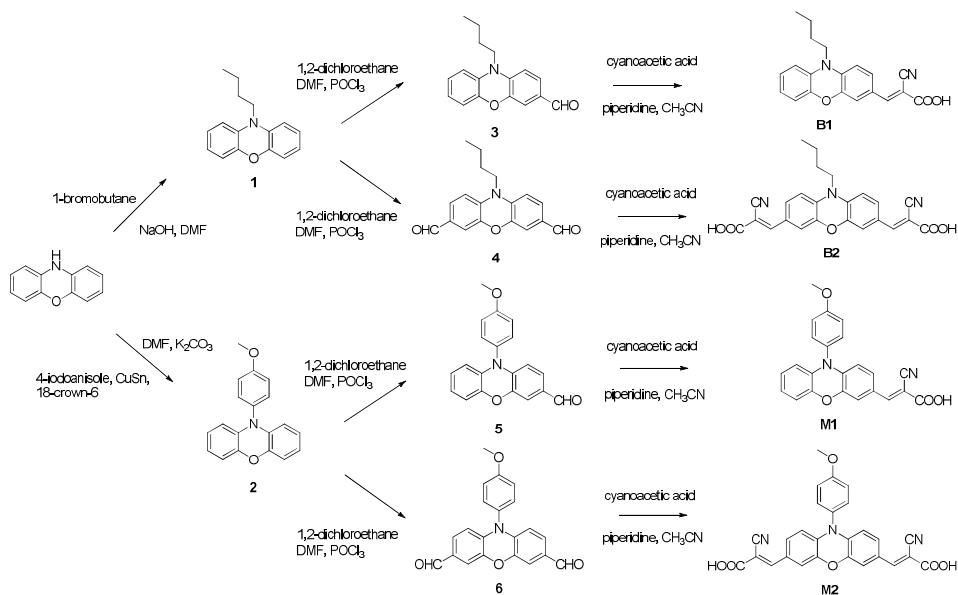


Fig.4 Synthetic scheme of B1, B2, M1 and M2

3.2.1. 10-butyl-10H-phenoxazine (1)

Phenoxazine 9.16g (0.05 mol) 을 DMF 150ml에 용해시킨 후, sodium hydroxide 18.4g (4.6 mol)과 1-bromobutane 174ml (1 mol)을 천천히 첨가한 용액을 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응한 용액을 증류수와 ethyl acetate로 추출한 뒤 유기층을 MgSO_4 위로 통과시켜 수분을 제거

하였다. 추출한 ethyl acetate를 감압 하에서 제거한 후, 진공 오븐에서 건조하여 얻은 생성물을 column chromatography로 정제하여 10-butyl-10H-phenoxazine 11.01g을 얻었다. (yield = 11.01g, 92%)

생성물의 NMR data는 다음과 같다.

^1H NMR (500MHz, d_6 -DMSO) : δ = 6.81 (dd, J = 5.46, 3.11 Hz, 2H), 6.63-6.67 (m, 4H), 3.53 (t, J = 7.7, 7.7 Hz, 2H), 1.50-1.54 (m, 2H), 1.38-1.43 (m, 2H), 0.94 ppm (t, J = 7.3, 7.3 Hz, 3H).

3.2.2. 10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine (2)

질소 분위기 하에서 60ml dry 1,2-dichlorobenzene에 phenoxazine 1.5g (0.0082mol), 4-iodoanisole 2.88g (0.0123mol), CuSn 1.49g (0.0082mol), K_2CO_3 3.4g (0.0246mol) 그리고 18-crown-6 0.384g (0.00164mol)을 용해시켰다. 반응한 용액을 48시간 동안 질소가스 하에서 환류 시킨 후 dichloromethane으로 filter하고 washing 해주었다. 여과액을 dichloromethane, 증류수 그리고 NH_4OH 로 추출하였다. 유기층을 MgSO_4 위로 통과시켜 수분을 제거한 후 solvent를 제거하고 진공 오븐에서 건조하여 얻은 생성물을 column chromatography로 정제하여 10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine 1.417g을 얻었다. (yield = 1.417g, 81.63%)

생성물의 NMR data는 다음과 같다.

^1H NMR (500MHz, d_6 -DMSO) : δ = 7.30 (d, J = 14.35 Hz, 2H), 7.18

(d, $J = 7.17$ Hz, 2H), 6.62–6.72 (m, 6H), 5.85 (dd, $J = 6.96, 6.45$ Hz, 2H), 3.83 ppm (s, 3H).

3.2.3. 10-butyl-10H-phenoxazine-3-carbaldehyde (3)

Dry 1,2-dichloroethane 21.4ml를 0~15℃의 온도를 유지시킨 후, 여기에 compound (1) 2.57g (0.01mol)을 dry DMF에 녹여서 넣고 POCl₃ 3.02ml (0.012mol)을 적가하였다. 반응한 용액을 90℃에서 48시간 동안 환류시켰다. 반응이 완료되면 반응 용액을 상온으로 냉각시키고, 4M NaOH 수용액을 이용하여 중화시켰다. 중화 후, dichloromethane을 감압 하에서 제거한 후, 진공 오븐에서 건조하여 얻은 생성물을 column chromatography로 정제하여 10-butyl-10H-phenoxazine-3-carbaldehyde 1.914g을 얻었다. (yield = 1.914g, 71.60%)

생성물의 NMR data는 다음과 같다.

¹H NMR (500MHz, d₆-DMSO) : $\delta = 9.64$ (s, 1H), 7.41 (dd, $J = 8.32, 1.84$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 1.83$ Hz, 1H), 6.68–6.87 (m, 5H), 3.62 (t, $J = 7.87, 7.87$ Hz, 2H), 1.52–1.56 (m, 2H), 1.40–1.45 (m, 2H), 0.95 ppm (t, $J = 7.29, 7.29$ Hz, 3H).

3.2.4. 10-butyl-10H-phenoxazine-3,7-dicarbaldehyde (4)

10-butyl-10H-phenoxazine-3,7-dicarbaldehyde의 합성은 10-butyl-

10H-phenoxazine-3-carbaldehyde의 합성법과 동일한 방법으로 진행하였다. compound (1) 2.57g (0.01mol), POCl₃ 10.06ml (0.1mol), DMF 9.85ml (0.127mol), 1,2-dichloroethane 21.4ml.

반응이 완료되면 반응 용액을 상온으로 냉각시키고, dichloromethane을 감압 하에서 제거한 후, 진공 오븐에서 건조하여 얻은 생성물을 column chromatography로 정제하여 10-butyl-10H-phenoxazine-3,7-dicarb-aldehyde 1.462g을 얻었다. (yield = 1.462g, 49.52%)

생성물의 NMR data는 다음과 같다.

¹H NMR (500MHz, d₆-DMSO) : δ = 9.68 (s, 2H), 7.44 (dd, J = 8.32, 1.80 Hz, 2H), 7.05 (s, 2H), 6.94 (d, J = 8.35 Hz, 2H),), 3.68 (t, J = 7.72, 7.72 Hz, 2H), 1.52-1.57 (m, 2H), 1.41-1.45 (m, 2H), 0.95 ppm (t, J = 7.29, 7.29 Hz, 3H).

3.2.5. 10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3-carbaldehyde (5)

10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3-carbaldehyde의 합성은 10-butyl-10H-phenoxazine-3-carbaldehyde의 합성법과 동일한 방법으로 진행하였다. Compound (2) 0.485g (0.0017mol), 1,2-dichloroethane 21.4ml, POCl₃ 1.545g, 0.93ml (0.0102mol), DMF 0.39ml (0.005mol).

반응이 완료되면 반응 용액을 상온으로 냉각시키고, dichloromethane을 감압 하에서 제거한 후, 진공 오븐에서 건조하여 얻은 생성물을 column

chromatography로 정제하여 10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3-carbaldehyde 0.411g을 얻었다. (yield = 0.411g, 76.17%)

생성물의 NMR data는 다음과 같다.

^1H NMR (500MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) : δ = 9.62 (s, 1H), 7.36 (d, J = 10.5 Hz, 2H), 7.21-7.25 (m, 3H), 7.09 (s, 1H), 6.67-6.77(m, 3H), 5.96 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 5.89 (d, J = 8 Hz, 1H), 3.85 ppm (s, 3H).

3.2.6. 10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3,7-dicarbaldehyde (6)

10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3,7-dicarbaldehyde의 합성은 10-butyl-10H-phenoxazine-3-carbaldehyde의 합성법과 동일한 방법으로 진행하였다. POCl_3 2.576g, 4.237ml (0.1mol), DMF 1.4ml (0.02mol), 1,2-dichloroethane 10ml, compound (2) 0.485g (0.0017mol).

반응이 완료되면 반응 용액을 상온으로 냉각시키고, dichloromethane을 감압 하에서 제거한 후, 진공 오븐에서 건조하여 얻은 생성물을 column chromatography로 정제하여 10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3,7-dicarbaldehyde 0.27g을 얻었다. (yield = 0.27g, 46%)

생성물의 NMR data는 다음과 같다.

^1H NMR (500MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) : δ = 9.67 (s, 2H), 7.42 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 7.29 (dd, J = 8.5, 1.5 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 7 Hz, 2H), 7.16 (s, 2H), 6.02 (d, J = 8 Hz, 2H), 3.86 ppm (s, 3H).

3.2.7. (E)-(10-butyl-10H-phenoxazine-3-yl)-2-cyanoacrylic acid (B1)

Anhydrous CH_3CN 100ml에 compound (3) 0.462g (0.00173 mol), cyanoacetic acid 0.439g (0.0052mol) 그리고 piperidine 0.35ml (0.00693mol)을 첨가한 용액을 8시간동안 환류시킨 후 dichloromethane 으로 추출하고 0.1M HCl 수용액으로 중화시켰다. 유기층을 MgSO_4 위로 통과시켜 수분을 제거하고 solvent를 제거하고 진공오븐에 건조하였다. 얻은 생성물을 column chromatography로 정제하여 B1을 0.434g을 얻었다. (yield = 0.434g, 75%).

생성물의 NMR data는 다음과 같다.

^1H NMR (600MHz, d_6 -DMSO) : δ = 7.97 (s, 1H), 7.48 (d, J = 7.05 Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 6.85 (t, J = 6.3, 6.3 Hz, 1H), 6.69–6.78 (m, 4H), 3.59 (t, J = 6.3, 6.3 Hz, 2H), 1.50–1.55 (m, 2H), 1.37–1.43 (m, 2H), 0.93 ppm (t, J = 6.05, 6.05 Hz, 3H) ;

^{13}C NMR (600MHz, d_6 -DMSO) : δ = 164.1, 152.2, 143.8, 143.6, 137.8, 130.9, 130.6, 124.3, 123.7, 122.6, 117.2, 115.3, 114.5, 112.9, 111.7, 98.0, 42.9, 26.7, 19.2, 13.7 ppm ;

m/z (FAB) 334.1316 ((M^+), $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ requires 334.1317).

3.2.8. 3,3'-(10-butyl-10H-phenoxazine-3,6-diyl)bis[2-cyanoacrylic acid]
(B2)

3,3'-(10-butyl-10H-phenoxazine-3,6-diyl)bis[2-cyanoacrylic acid] (B2)
의 합성은 (E)-(10-butyl-10H-phenoxazine-3-yl)-2-cyanoacrylic acid
(B1)의 합성법과 동일한 방법으로 진행하였다. Compound (4) 0.671g
(0.0023mol), acetonitrile 75ml, cyanoacetic acid 1.042g (0.0138mol),
piperidine 1.348ml (0.021mol).

유기층을 MgSO_4 위로 통과시켜 수분을 제거하고 solvent를 제거하고
진공오븐에 건조하였다. 얻은 생성물을 column chromatography로 정제
하여 B2를 0.566g을 얻었다. (yield = 0.566g, 57.29%)

생성물의 NMR data는 다음과 같다.

^1H NMR (600MHz, d_6 -DMSO) : δ = 7.97 (s, 2H), 7.48 (d, J = 8.4
Hz, 2H), 7.36 (s, 2H), 6.85 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.69–6.78 (m, 8H), 3.59
(t, J = 7.56 Hz, 2H), 1.50–1.55 (m, 2H), 1.37–1.43 (m, 2H), 0.93 ppm
(t, J = 7.26, 7.26 Hz, 3H) ;

^{13}C NMR (600MHz, d_6 -DMSO) : δ = 163.7, 152.0, 143.6, 135.6, 130.6,
129.4, 125.3, 116.8, 115.4, 112.9, 43.3, 26.8, 19.2, 13.7 ppm ;

m/z (FAB) 429.1325 ((M⁺), $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$ requires 429.1325).

3.2.9.(E)-10-((4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3-yl)-2-cyanoacetic acid (M1)

(E)-10-((4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3-yl)-2-cyanoacetic acid (M1)의 합성은 (E)-(10-butyl-10H-phenoxazine-3-yl)-2-cyanoacrylic acid (B1)의 합성법과 동일한 방법으로 진행하였다. compound (5) 0.4g (0.00126mol), Anhydrous CH_3CN 100ml, cyanoacetic acid 0.321g (0.0038mol), piperidine 0.498g, 0.43ml (0.00504mol).

유기층을 MgSO_4 위로 통과시켜 수분을 제거하고 solvent를 제거하고 진공오븐에 건조하였다. 얻은 생성물을 column chromatography로 정제하여 M1을 0.373g을 얻었다. (yield =0.373g, 77.02%)

생성물의 NMR data는 다음과 같다.

^1H NMR (600MHz, d_6 -DMSO) : δ = 7.97 (s, 1H), 7.49 (s,1H), 7.36 (d, J = 4.02 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 7.25 Hz, 2H), 6.79 (d, J = 6.55 Hz, 1H), 6.74 (t, J = 6.25, 6.25 Hz, 1H), 6.68 (t, J = 6.45, 6.45 Hz, 1H), 5.89-5.91 (m, 2H), 3.84 ppm (s, 3H) ;

^{13}C NMR (600MHz, d_6 -DMSO) : δ = 163.9, 159.4, 152.4, 143.1, 143.0, 138.9, 132.3, 131.0, 130.6, 129.0, 124.3, 123.9, 122.9, 116.9, 116.5, 115.4, 114.7, 113.9, 112.7, 98.2, 55.4 ppm ;

m/z (FAB) 384.1115 ((M⁺), $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ requires 384.1110).

3.2.10. 3,3-10-((4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3,6-diyl)bis-[2-cyanoacrylic acid] (M2)

3,3-10-((4-methoxyphenyl)-10H-phenoxazine-3,6-diyl)bis[2-cyanoacrylic acid] (M2)의 합성은(E)-(10-butyl-10H-phenoxazine-3-yl)-2-cyanoacrylic acid (B1)의 합성법과 동일한 방법으로 진행하였다. Anhydrous CH₃CN 75ml, compound (6) 0.79g (0.0023mol), cyanoacetic acid 1.06g (0.0138mol), piperidine 1.76g, 1.58ml (0.02mol).

유기층을 MgSO₄ 위로 통과시켜 수분을 제거하고 solvent를 제거하고 진공오븐에 건조하였다. 얻은 생성물을 column chromatography로 정제하여 M2를 0.592g을 얻었다. (yield = 0.592g, 53.66%)

생성물의 NMR data는 다음과 같다.

¹H NMR (600MHz, d₆-DMSO) : δ = 8.01 (s, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.43 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 7.17 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 6.0 (d, J = 7.05 Hz, 2H), 3.85 ppm (s, 3H).

¹³C NMR (600MHz, d₆-DMSO) : δ = 163.5, 159.7, 151.8, 143.1, 137.1, 130.7, 129.6, 128.2, 125.8, 116.7, 115.4, 113.8, 55.5 ppm ;

m/z (FAB) 479.1120 ((M⁺), C₂₇H₁₇N₃O₆ requires 479.1117).

3.3. 염료감응형 태양전지의 제작

염료감응형 태양전지의 제작과 광전변환효율 측정 과정은 모두 한국과학기술원(KIST)에서 진행하였다. 우선 F-doped tin oxide glass(TEC-8, 8ohm/square, 2.3 mm thick/Pilkington)를 1.5cm x 1.5cm 의 크기로 자르고, 유기물 등과 같은 표면의 불순물을 제거하기 위해 FTO를 끓는 Acetone, Isopropanol에 각각 5분간 담가두었다. 이렇게 세척된 FTO를 EtOH에 넣고 10분간 초음파 처리 및 UV-O₃로 20분간 처리하고 건조시켰다.

TiO₂와 투명전극 간의 전기적 접촉이 일어나면 광전자의 재결합이 일어나게 되는데, 이를 방지하는 기능을 하는 것이 Blocking layer이다. 본 연구에서는 Ti(IV) bis(ethyl acetoacetato)-diisopropoxide을 1 butanol solution에 7.5wt%로 용해시킨 용액을 Blocking layer로 사용하였고, 이 용액을 FTO층에 spin coating하였다. 이후에 150℃에 30분간 노출시키고, 500℃에서 15분간 열처리를 하였다. 그 후, 20nm anatase TiO₂ 230(M2331)-2T를 FTO에 바르고 doctor blade를 이용하여 9.0μm 두께의 투명층(transparent layer)을 형성한 후, 분당 5℃씩 승온하여 500℃에서 30분간 소결하였다.

전극막을 통과하는 빛의 양을 증가시키는 기능을 하는 산란층(scattering layer)은 400nm anatase TiO₂ CCIC-1T를 이용하여 4.0μm 두께로 형성시키고 위와 같은 조건으로 소결하였다.

염료감응제의 흡착을 위해서는 염료감응제를 용매에 용해시켜야 한다. 합성된 염료감응제를 여러 용매에 용해시켜본 결과, 용해도가 가장 높은 Tetrahydrofuran을 염료감응제의 용매로 선정하였다. 또한 염료의 aggregation을 방지하는 역할을 하는 Chenodeoxycholic acid(CDCA)를 10mmol 또는 포화 농도로 첨가한 경우의 광전변환효율을 측정하였다. 염료감응제의 흡착을 위한 염색(dye solution)의 농도를 0.5mM로 하였으며, FTO의 표면에 TiO_2 가 소결된 glass를 20시간 동안 염색에 넣어 염료감응제를 TiO_2 표면에 흡착시켰다.

앞서 수세한 FTO를 0.7mM H_2PtCl_6 용액에 20분 동안 담가두고, 400℃의 열풍으로 건조하여 상대전극(counter electrode)을 제작하였다. 셀 조립 후 electrolyte 용액 (1-methyl-3-propylimidazolium iodide) 0.5M, LiI 0.2M, I_2 0.05M, TBP ((4-tert-butylpyridine) 0.5M in acetonitrile)을 주입하였으며, 25 μm 두께의 surlyn film (Dupont 1702)으로 sealing하였다.


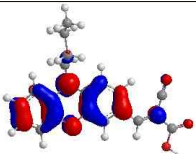
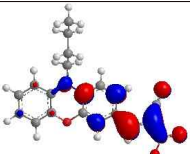

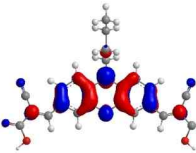
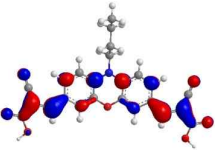
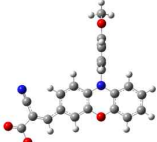
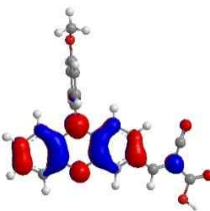
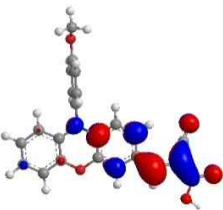
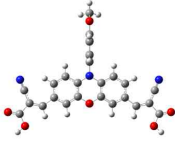
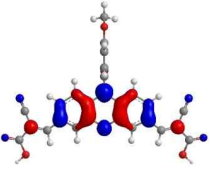
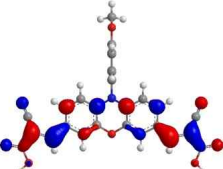
이렇게 완성한 셀을 solar simulator를 이용하여 I-V 특성을 측정하였고, 염료감응형 태양전지를 위해 고안된 IPCE 측정기를 이용해 300~800nm 범위를 10nm 간격으로 측정하였다.

3.4. 염료감응제의 분자 모델링

합성한 염료감응제의 구조적 특성과 관련 성질을 설명하기 위해서 B3LYP/6-31G (d,p)level 에서 Density Functional Theory(DFT) Calculation을 수행하였다. 합성한 염료감응제의 HOMO와 LUMO의 전자 밀집 분포와 비틀린 각의 최적화된 구조는 Table.1 에 나타내었다. 기저상태(Ground state)에서 최적화된 염료감응제의 형상을 보면 phenoxazine 염료 모체의 판상 자체가 $0.06\sim 0.93^\circ$ 굽어져 있어 거의 평면 구조를 가진다. 이러한 평면구조는 central heterocycle의 aromatic character가 커서 전자주개그룹과 전자받개그룹 사이의 electronic resonance를 향상시킨다. 그러나 평면구조인 염료간의 stacking으로 인해서 aggregation 현상이 굽어있는 구조보다 더 클 것으로 생각된다. 또 염료의 N 위치에 붙은 methoxy phenyl group은 판과 약 90° 정도 뒤틀려 있어서 aggregation을 방지하는데 도움을 주지만 뒤틀린 각이 system의 orbital overlap을 방해하여 HOMO의 경우 methoxy phenyl group의 전자가 옮겨가지 못하는 것을 볼 수 있다. 염료감응제의 전자 분포를 보면 모든 염료감응제에서 HOMO는 phenoxazine 모체에 집중적으로 국한 되어 있으며 LUMO의 경우 염료감응제의 cyanoacrylic unit에 주로 국한되어 있다. HOMO에서 LUMO로의 전자 여기 상태를 보면, 전자 밀집 분포를 phenoxazine 모체에서 cyanoacrylic unit으로 옮기는 것으로 판단 할 수 있다. 위 결과를 바탕으로 빛에 의한 전자 이동이 염

료감응제로부터 TiO_2 로 효율적으로 이루어질 것으로 보인다.

Table.1 Optimized structures and electronic distributions in HOMO and LUMO levels of the prepared dyes B1, B2, M1 and M2.

| Dye | Optimized structure | HOMO | LUMO |
|-----|---|---|--|
| B1 |  |  |  |
| B2 |  |  |  |
| M1 |  |  |  |
| M2 |  |  |  |

4. 실험 결과 및 논의

4.1. 염료감응제의 광학적 특성 분석

염료감응제의 흡수 스펙트럼은 tetrahydrofuran을 용매로 사용하여 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도에서 측정하였으며, Fig.5와 Table.2 에 나타내었다. 모든 염료들은 두 개의 흡수밴드를 나타내었다. 400nm 이하의 자외선 영역의 흡수밴드는 전자주개그룹인 phenoxazine과 hetero aromatic ring의 localized aromatic $\pi-\pi^*$ 전이에 의해 나타나는 것이며, 약 400~600nm의 가시광선 영역의 흡수밴드는 분자 전체적인 delocalized $\pi-\pi^*$ 전이에 기인된 것으로 전자주개그룹인 phenoxazine과 전자받개그룹인 cyanoacrylic acid 사이에서 발생하는 분자내 전하이동에 의해 나타나는 것이다[13].

이때 Fig.5에서 보듯이 Phenoxazine의 N에 butyl기가 달린 염료감응제 B1과 B2에 비해서 N에 methoxyphenyl group이 달린 염료감응제 M1과 M2가 각각 약간의 blue shift를 나타내는 경향을 보였다. 이는 N에 달린 methoxyphenyl group이 phenoxazine 환에 대해 약 90° 각도로 뒤틀려 있기 때문이다. 이러한 뒤틀림은 poor orbital overlap을 일으켜서 전체 염료의 conjugation을 약화시킨다. 또 mono-anchoring인 염료감응제 B1과 M1에 비해서 bi-anchoring인 염료감응제 B2와 M2는 각각 34nm, 40nm 의 bathochromic shift를 보였다. 이는 anchoring group이 두 개로

늘어나면서 염료감응제의 전자주개그룹에서 cyanoacetic acid까지의 분자내 전하 이동이 증가 되었기 때문으로 판단된다. 또한 bi-anchoring인 염료감응제 B2, M2의 경우 중간 봉우리가 대략 400nm 근처에서 형성되어 나타났다. 이는 anchoring group의 수가 늘어나면서 phenoxazine 모체에 발생하는 분자내 부분적인 전자 전이가 발생하여 기인하는 것으로 판단되며, 새로운 봉우리가 생김으로 해서 가시광선 흡수에 좀더 유리할 것으로 판단된다[14]. 이러한 bi-anchoring인 염료감응제들의 peak 봉우리는 Fig.6에서 제시한 TiO_2 에 염료감응제를 흡착한 상태에서의 흡광 곡선에서도 볼 수 있다. 모든 염료감응제에 대해서 TiO_2 에 흡착된 상태의 흡광곡선이 용매에 녹은 상태에서 보다 blue shift 하며, 이때 B1, B2, M1 그리고 M2의 blue shift 정도는 각각 26nm, 12nm, 24nm 그리고 20nm 이다. 이는 일반적인 유기 염료에서 일어나는 현상으로, TiO_2 표면에서 염료감응제의 stacking 또는 anchoring group에서 COOH 기의 deprotonation에 의한 것으로 판단 할 수 있다[15-16].

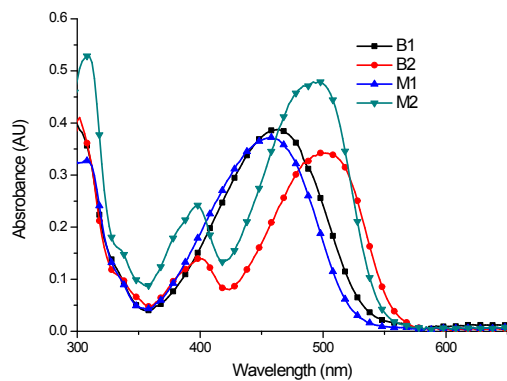


Fig.5 Absorption spectra of B1, B2, M1 and M2

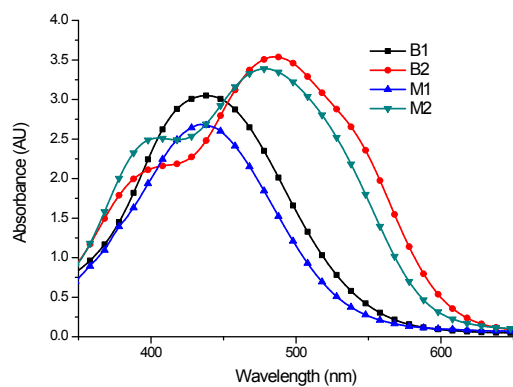


Fig.6 Absorption spectra of B1, B2, M1 and M2 on TiO_2

Table 2. Photophysical and electrochemical properties of B1, B2, M1 and M2

| Dye | Absorption ^a | | Emission ^a | | Oxidation potential data ^c | | |
|-----------|----------------------------------|---|--|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------|---|
| | $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ | $\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (at λ_{max}) | $\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}^b$ (on TiO_2) | $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ | E_{ox}/V (vs. NHE) | E_{0-0}/V^d | $E_{\text{ox}} - E_{0-0}/\text{V}$ (vs. NHE) |
| B1 | 464 | 38957 | 438 | 558 | 1.01 | 2.38 | -1.37 |
| B2 | 498 | 34229 | 486 | 565 | 1.14 | 2.29 | -1.15 |
| M1 | 458 | 37224 | 434 | 555 | 1.06 | 2.42 | -1.36 |
| M2 | 498 | 47893 | 478 | 554 | 1.16 | 2.33 | -1.17 |

^aMeasured in 1×10^{-5} THF solutions at room temperature.

^bMeasured on TiO_2 film.^c Measured in DMF containing 0.1M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF₄) electrolyte (working electrode: glassy carbon; counter electrode: Pt; reference electrode: Ag/Ag⁺; calibrated with ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) as an internal reference and converted to NHE by addition of 630 mV.)

^d Estimated from the intersections of absorption and emission spectra.

4.2. 염료감응제의 전기화학적 특성 분석

합성한 염료감응제의 산화포텐셜(E_{OX})은 Cyclic Voltammetry를 이용하여 측정하였으며, CV 곡선의 변곡점을 산화포텐셜(E_{OX}), 즉 HOMO 에너지 준위로 설정하였다. HOMO 에너지 준위와 LUMO 에너지 준위간의 차이인 zeroth-zeroth transition energy(E_{0-0})는 흡수스펙트럼과 발광스펙트럼의 교점을 이용하여 계산하였으며 그 식은 다음과 같다.

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

ΔE : zeroth-zeroth transition energy

$$h: 6.626 \times 10^{-34} \text{ (J} \cdot \text{s)} = 4.13 \times 10^{-18} \text{ (keV} \cdot \text{s)}$$

$$c : 3 \times 10^8 \text{ (m/s)}$$

λ : wavelength (nm)

또한 LUMO 에너지 준위는 E_{OX} 와 E_{0-0} 의 차이 ($LUMO = E_{OX} - E_{0-0}$)를 이용하여 구하였다. 염료감응제의 Cyclic Voltammetry 곡선은 Fig.7에 나타내었고, 염료감응제의 산화포텐셜 값을 나타내었다. 염료감응제의 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼은 Fig.8에 나타내었으며, HOMO, LUMO 에너지 준위는 Fig.9에 도식화하였다. 그리고 그 측정값은 Table.2에 나타내었다.

염료감응형 태양전지가 구동되기 위해서는 산화된 염료감응제의 재생이 원활하도록 HOMO 에너지 준위가 전해질의 에너지 준위보다 충분히 낮아야 하며, 빛을 흡수하여 여기된 전자가 TiO_2 로 주입이 가능하기 위해서는 염료감응제의 LUMO 에너지 준위가 TiO_2 의 Conduction Band보다 충분히 높아야 한다. 기존의 보고된 연구 결과에 따르면 LUMO 에너지 준위가 TiO_2 의 Conduction Band (ca. -0.5eV vs NHE) 보다 0.2eV 이상 negative(-)한 값을 가져야 전자를 충분하게 주입 할 수 있다고 알려져 있다[12].

합성한 모든 염료감응제의 HOMO level은 Redox-Potential(I^-/I_3^- , 0.4eV vs NHE)보다 훨씬 positive하여서 산화된 염료감응제의 재생이 원활하게 이루어 질것으로 판단된다. 염료감응제의 LUMO level이 TiO_2 의 Conduction Band (-0.5eV vs NHE)보다 훨씬 negative 하기 때문에 전자가 여기된 염료감응제에서 TiO_2 의 Conduction Band로 원활하게 넘어갈 수 있으며, 따라서 염료감응제는 다시 산화된 상태로 돌아갈 수 있다. 더불어 bi-anchoring 염료감응제인 B2와 M2의 경우 mono-anchoring 염료감응제인 B1과 M1에 비해 상대적으로 덜 negative한 LUMO level을 가지는 경향을 나타내는데 이는 anchoring group이 2개로 늘어나면서 염료감응제의 conjugation이 확장 되어서 여기된 염료감응제가 mono-anchoring인 염료감응제보다 안정하기 때문으로 판단된다. 상대적으로 HOMO level은 anchoring group에 덜 민감하기 때문에 mono-anchoring에서 bi-anchoring으로 구조가 변해도 HOMO level이 상대적으로 덜 낮아진다[14,17]. 따라서 bi-anchoring인 염료감응제가 mono-anchoring인 염료감응제에 비해서 band gap이 작아지고, Table.2에서 보듯이 B1에 비해서 B2가 34nm, M1에 비해서 M2가 40nm의 bathochromic shift를 보인다.

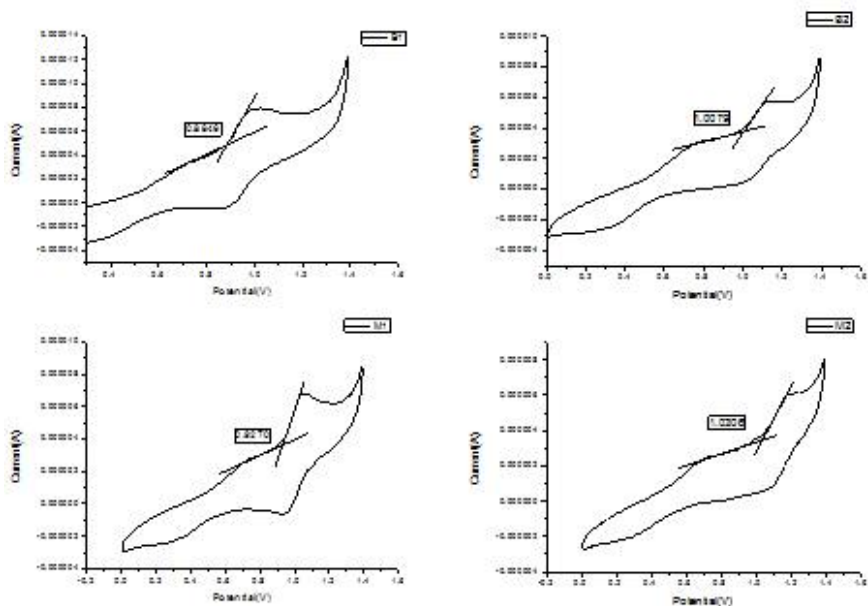


Fig.7 Cyclic Voltammetry graphs of B1, B2, M1 and M2

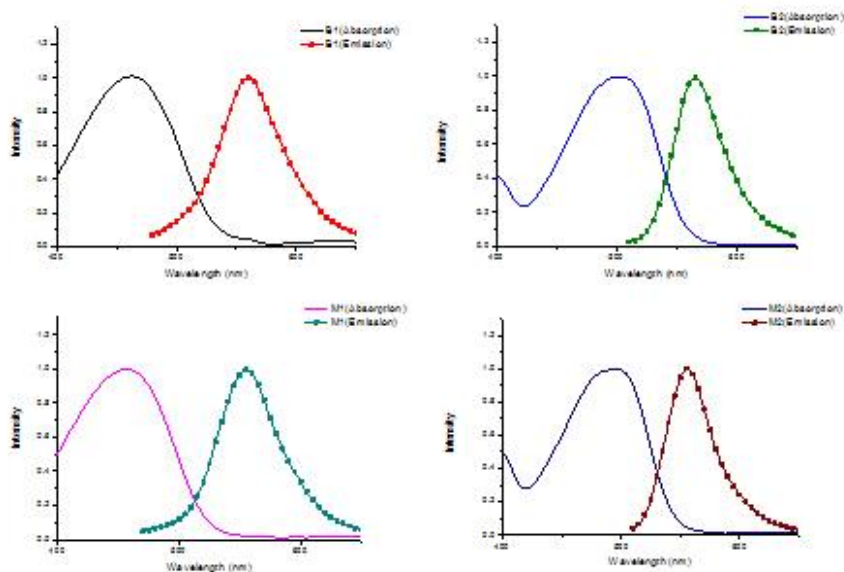


Fig.8 Absorption and Emission spectra of B1, B2, M1 and M2

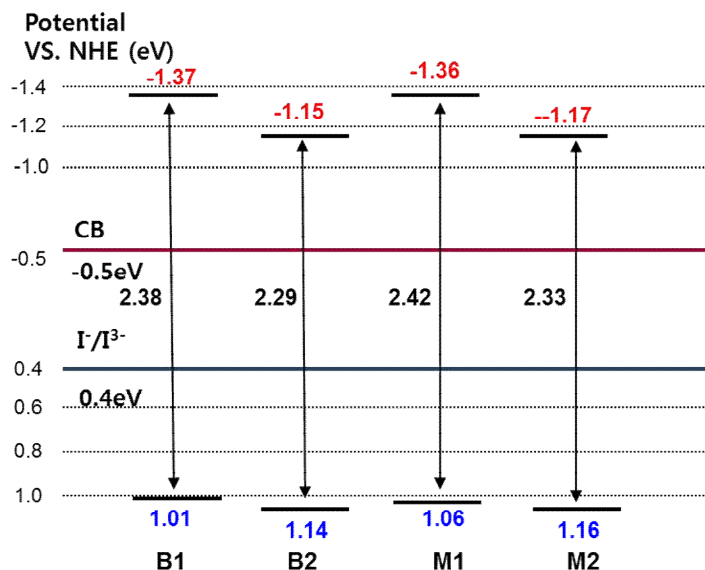


Fig.9 HOMO, LUMO levels of B1, B2, M1 and M2

4.3 염료감응형 태양전지의 광전기적 특성 평가

합성한 4종의 염료감응제를 이용하여 염료감응형 태양전지를 제작하였으며, AM 1.5G 조건하에서 태양전지의 효율을 측정하였다. Chenodeoxycholic acid 10mM을 첨가한 염료감응제 B1, B2, M1 그리고 M2에 대한 IPCE(Incident Photon to Current Efficiency, 단일파장의 빛을 전자로 변환시키는 효율) 곡선과 Photocurrent-Voltage (I-V) 곡선 그리고 B2와 M2의 FT-IR 스펙트럼을 각각 Fig.10, Fig.11 그리고 Fig.13, Fig.14에 도식화 하였다. 또한 염료감응제의 V_{oc} , J_{sc} , FF(fill

factor), 흡착량 그리고 광전변환효율 측정값은 Table.3에 나타내었다.

Fig.11 에서 보듯이 합성한 4종의 염료감응제의 IPCE 값은 모두 79% 이상의 높은 수치를 나타냈으며, 400-700nm 구간의 영역에서 가시광선을 전류로 효율적으로 변환하였다. Broad한 IPCE 스펙트럼을 가지는 염료감응제가 빛 흡수에 유리하고 높은 J_{SC} 값을 가지며, 합성한 염료감응제로 제작한 태양전지 셀의 J_{SC} 는 $B2 > B1 > M2 > M1$ 의 순서로 나타났다. 이와 같은 경향성은 각 염료감응제의 IPCE 그래프에서 장파장화 경향성과 일치한다. Bi-anchoring을 도입한 B2는 장파장화 및 단위면적 당 가장 많은 물 흡착량을 가지며 IPCE 그래프에서 가장 broad한 스펙트럼을 보였다. 반면, 가장 높은 IPCE 값을 보인 M1은 methoxy phenyl기의 뒤 틀림으로 인해 blue shift하였고, 좁은 IPCE 스펙트럼으로 인해서 가장 낮은 J_{SC} 값을 가진다.

합성한 염료감응제로 제작한 태양전지 셀의 V_{OC} 는 $M1 > B1 > M2 > B2$ 순으로 나타났다. Bi-anchoring인 염료감응제가 mono-anchoring인 염료감응제보다 V_{OC} 가 낮게 나타난 이유는 전자 재결합에 의한 것으로 판단된다. Bi-anchoring인 염료감응제가 TiO_2 에 흡착 될 때 mono-anchoring인 염료감응제보다 anchoring group의 수가 더 많기 때문에 proton이 TiO_2 에 더 많이 머무르게 된다. TiO_2 표면에 머무는 더 많은 proton으로 인해 전해질과 TiO_2 의 전자 재결합이 mono-anchoring인 염료감응제보다 더 많이 발생하게 된다[18,19]. Bi-anchoring인 염료감응제의 anchoring

group의 흡착 상태를 알아보기 위하여 FT-IR을 측정하였다. 스펙트럼의 1685cm^{-1} 부근에 없어진 carboxylic acid peak로부터 carboxylic acid가 모두 이온화 되었다고 판단되며, anchoring group이 TiO_2 에 흡착 되었음을 확인 할 수 있다[20-22]. 따라서 이러한 영향으로 인해서 bi-anchoring인 염료감응제 B2와 M2가 mono-anchoring인 염료감응제 B1과 M1에 비해서 전자 재결합이 늘어났고 낮은 V_{oc} 를 나타내게 된다.

Methoxy phenyl기가 치환된 염료감응제 M1과 M2가 butyl기가 치환된 염료감응제 B1과 B2 보다 높은 V_{oc} 를 가진다. 이는 phenoxazine의 N 위치에 치환된 methoxy phenyl기가 수직으로 뒤틀리면서 전해질이 TiO_2 로 접근하는 것을 막아주어 전자 재결합을 줄이기 때문으로 판단된다.

결과적으로 methoxy phenyl기가 치환된 mono-anchoring 염료감응제인 M1이 가장 높은 V_{oc} 값을 나타냈으며, butyl기가 치환된 bi-anchoring 염료감응제인 B2가 가장 낮은 V_{oc} 값을 나타내었다. 이와 같은 V_{oc} 의 경향성은 dark current의 경향에서도 볼 수 있다. Dark current란 염료감응제에서 발생한 전자가 TiO_2 를 통해 순환되지 않는 역전류를 의미한다. 이러한 역전류가 발생하게 되면 염료감응제의 전자 재결합이 커져 V_{oc} 가 낮아지게 된다. Fig.12에서 보듯이 M1이 가장 낮은 dark current를 가지며 가장 높은 V_{oc} 를 나타내었고, B2가 가장 높은 dark current를 가지며 가장 낮은 V_{oc} 를 가진다.

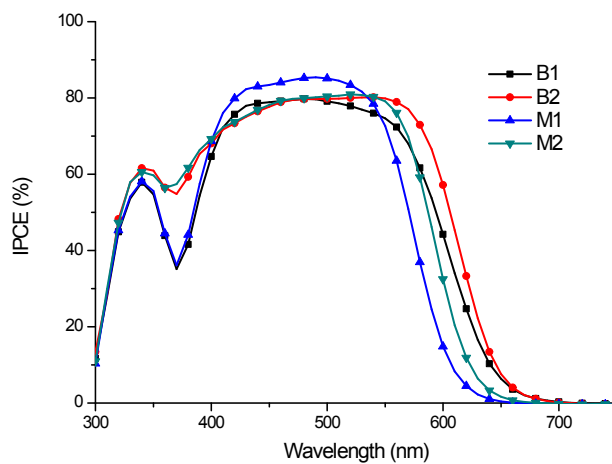


Fig.10 IPCEs of B1, B2, M1 and M2 (with 10mM CDCA)

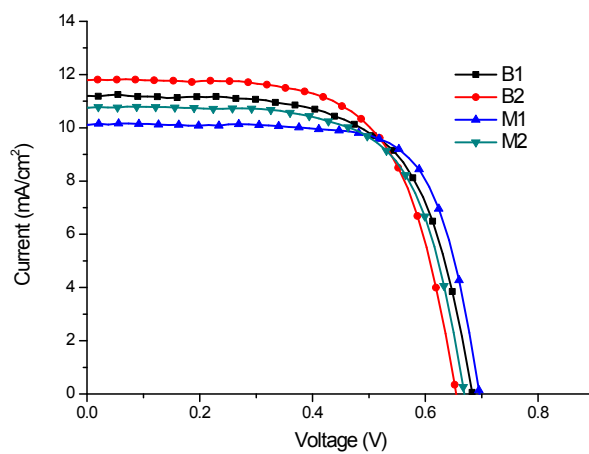


Fig.11 I-V curves of B1, B2, M1 and M2 (with 10mM CDCA)

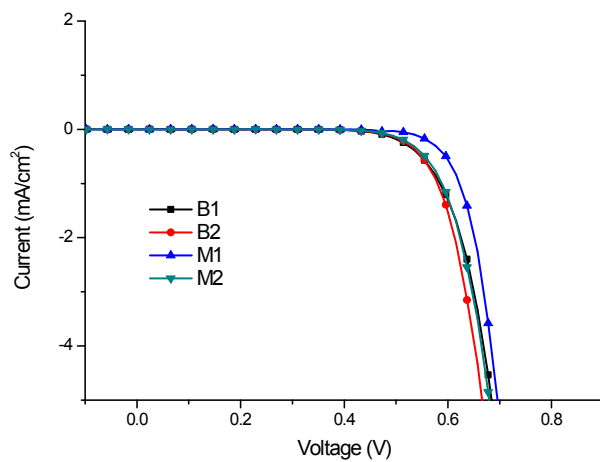


Fig.12 Dark Currents of B1, B2, M1 and M2

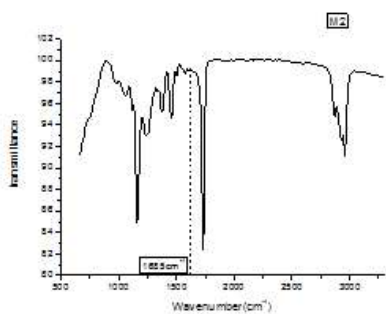


Fig.13 FT-IR of B2

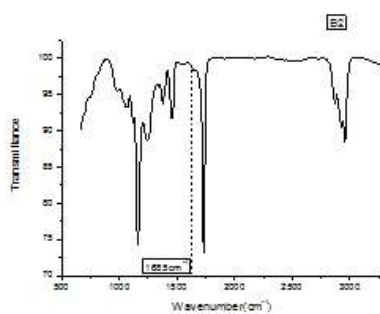


Fig.14 FT-IR of M2

Table 3. Photovoltaic performance of DSSCs based on organic dyes.

| Dye | $J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ | $V_{oc}(\text{mV})$ | $ff(\%)$ | $\eta(\%)$ | dye amount (mol/cm^2) |
|-----|---------------------------------|---------------------|----------|------------|---|
| B1 | 11.19 | 680 | 64.97 | 4.97 | 1.4207×10^{-7} |
| B2 | 11.79 | 650 | 65.10 | 5.02 | 2.3442×10^{-7} |
| M1 | 10.11 | 690 | 72.23 | 5.09 | 1.1722×10^{-7} |
| M2 | 10.75 | 660 | 67.5 | 4.86 | 1.8414×10^{-7} |

Measured under standard AM 1.5G irradiation (100mW cm^{-2}) with 0.25 cm^2 active area. Dyes were maintained at 0.5mM in THF solutions for 24h. Electrolyte was a mixed solution of 0.7 M 1-propyl-3-methyl-imidazolium iodide (PMII), 0.2 M LiI, 0.05 M I_2 , and 0.5 M TBP in acetonitrile-valeronitrile (v/v, 85/15)

4.4. 염료감응형 태양전지의 임피던스 특성 평가

염료감응제와 V_{oc} 의 관계를 설명하기 위하여 dark condition과 illumination condition에서 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)를 측정하였다. Dark condition에서 찍은 Nyquist plot(순 바이어스, 0.55V)과 Bode plot($\text{AM } 1.5\text{GmWcm}^{-2}$ illumination condition)은 Fig.15와 Fig.17에 나타내었다.

Nyquist plot의 major semi circle의 반경으로부터 TiO_2 표면에서의 전자 재결합의 저항성을 알 수 있다. 반경이 클수록 전자 재결합의 저항성이 큼을 의미하는데, 전자 재결합의 저항성이 커지면 주입된 전자와 전해질 사이의 전자 재결합이 줄어들어 V_{oc} 를 향상시킨다. Fig.15에서 보듯이 전자 재결합의 저항성은 $\text{M1} > \text{B1} > \text{M2} > \text{B2}$ 순으로 나타났다. 이는 V_{oc} 의 경향성과 일치한다. 이러한 경향은 Fig.16에 제시한 dark bias

voltage에 따른 life time 그래프에서도 볼 수 있다. Life time이 길수록 TiO_2 의 conduction band로 주입된 전자의 재결합 속도가 느려지며 V_{OC} 가 향상된다.

Fig.17에 나타낸 Bode plot의 major peak frequency는 전자 재결합과 관련 있으며, $B2 > M2 > B1 > M1$ 순으로 나타났다. Frequency가 작아질수록 더 작은 재결합 속도를 가진다. 이는 전자 재결합이 줄어들고 V_{OC} 가 증가함을 의미한다.

위의 결과로부터 methoxy phenyl group이 V_{OC} 를 향상시키고 bi-anchoring system은 V_{OC} 를 감소시키는 것으로 판단된다.

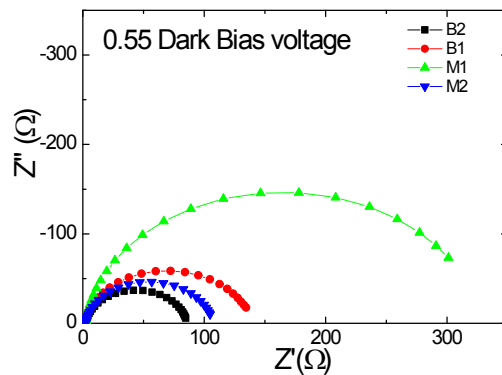


Fig.15 Nyquist plots of B1, B2, M1 and M2

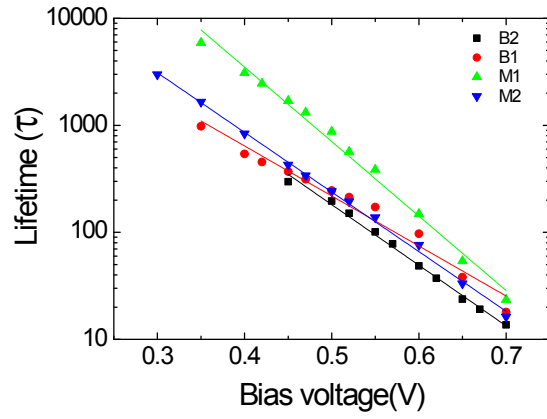


Fig.16 Elctron Lifetimes of B1, B2, M1 and M2 (dark condition)

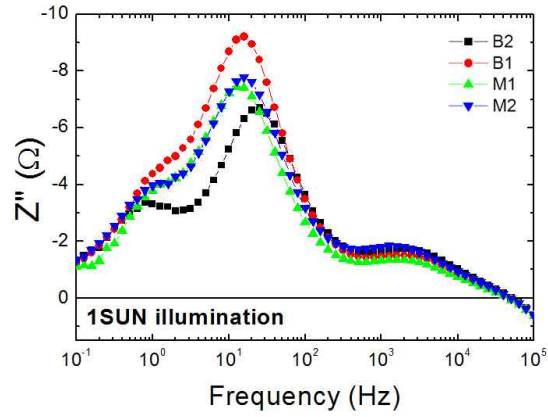


Fig.17 Bode plots of B1, B2, M1 and M2

5. 결론 및 요약

본 연구에서는 4종의 염료감응형 태양전지용 유기염료감응제를 합성한 후 광학적 특성과 전기화학적 특성을 측정하였고, 태양전지 셀을 제작하여 광전기적 특성을 측정하였다. 합성한 염료감응제는 기존에 많은 연구가 진행되지 않은 Phenoxazine을 모체로 하고 bi-anchoring system과 추가적인 donating group을 도입함으로써 효율 향상을 기대하였다.

Bi-anchoring system을 도입한 염료감응제는 mono-anchoring group을 달아준 염료감응제보다 더 높은 J_{SC} 값을 나타내었다. 이는 bi-anchoring group을 도입한 염료감응제가 IPCE 그래프에서 broad한 스펙트럼을 보이며 장파장화 했기 때문이다. 반면, V_{OC} 는 mono-anchoring group을 달아준 염료감응제보다 낮은 값을 나타내었다. 그 이유는 anchoring group의 수가 늘어나면서 TiO_2 에 흡착 될 때 anchoring group의 proton이 TiO_2 표면에 mono-anchoring group보다 더 많이 머물게 되며 전자 재결합이 늘어났기 때문으로 판단된다.

추가적인 donating group으로 도입한 methoxy phenyl기가 phenoxazine 환에 90°로 뒤틀리면서 aggregation을 방지하는 효과를 보였다. 또한 전해질이 TiO_2 로 접근하는 것을 더 효과적으로 방해하여 전자 재결합을 막아주는 역할을 하였다. 그러나 이러한 뒤틀림으로 인해 추가적인 donating group으로서의 역할은 하지 못하고 전체 염료의 conjugation을 약화시켰다. 이로 인해 blue shift와 좁은 IPCE 스펙트럼을 보이며 낮은

J_{SC} 값을 가진다.

결과적으로 4종의 염료감응제 모두 J_{SC} 와 V_{OC} 증감에 따라 약간의 효율 향상을 보였으나 비슷한 효율을 나타내었다. 본 논문을 통하여 앞으로 진행 될 Phenoxazine을 모체로 하는 염료감응형 태양전지용 유기염료감응제에 대한 연구에서 효율 향상에 도움을 줄 수 있을 것이라 판단된다.

6. 참고 문헌

- [1] Science. 300. 1279, May 2003
- [2] California Energy Commission, March, 2003
- [3] Chun Sakong, Se Hun Kim, Sim Bum Yuk, Jeong Yun Kim, Se Woong Park, Min Jae Ko, Jae Pil Kim, Bull. Korean Chem. Soc, 2011 Vol.32, No.8
- [4] Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao, Chenyi Yi, Aravind Kumar Chandiran, Md.Khaja Nazeeruddin, Eric Wei- Guang Diao, Chen-Yu Yeh, Shaik M Zakeeruddin, Michael Gratzel, Science, Vol.334, 4 November 2011
- [5] *Polymer Science and Technology* Vol.17 , No. 4, August 2006 436
- [6] C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, Michael Grätzel, *J. Am. Chem.* 1997 ,80, 3157
- [7] I. Bedja, S.Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 4133.
- [8] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 5585
- [9] Hyunbong Choi, Chul Baik, Sang Ook Kang, Jaejung Ko, Moon-Sung Kang, Md. K. Nazeeruddin, Michael Gratzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 327

- [10] Chen Li, Jun-Ho Yum, Soo-Jin Moon, M. Gratzel, Mohammad, K. Nazeeruddin, *ChemSusChem*, 2008, 1, 615–618
- [11] Andre Sarto Polo, Melina Kayoko Itokazu and Neyde Yukie Murakami Iha, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1343
- [12] Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H., *J.Phys.Chem. B*. 2003, 107, 597
- [13] Haining Tian, Xichuan Yang, Ruikui Chen, Yuzhen Pan, Lin Li, Anders Hagfeldt and Licheng Sun, *Chem. Commun.*, 2007, 3741–3743
- [14] A. Abboto, V. Leandri, N. Manfredi, F. D. Angelis, M. Pastore, Jun-Ho Yum, M.K. Nazeeruddin,, M. Gratzel, *Eur. J. Org. Chem.* 2011. 6195–6205
- [15] Z. - S. Wang, H. Sugihara, *Langmuir*, 2006, 22, 9718
- [16] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 1613
- [17] Sung Soo Park, Yong Sun Won, Young Cheol Choi, Jae Hong Kim, *American Chemical Society*. 2009, 23, 3732–3736
- [18] Yu Seok Yang, Hyung Do Kim, Jang-Hyun Ryu, Kyung Kon

Kim, Sung Soo Park, Kwang-Soon Ahn, Jae Hong Kim, Synthetic Metals, 2011, 850-855

[19] Xu M, Li R, Pootrakulchote N, Shi D, Guo J, Yi Z et al., Journal of Physical Chemistry, 2008, 19770-6

[20] Shklover, V.; Ovchinnikov, Y. E.; Braginsky, L. S.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. Chem. Mater. 1998, 10, 2533

[21] Hagfeldt, A.; Gratzel, M. Acc. Chem. Res. 2000,33, 269

[22] Abbotto, A.; Manfredi, N.; Marini, C.; De Angelis, F.; Mosconi, E.; Yum, J. -H.; Xianxi, Z.;Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. Energy Environ. Sci. 2009, 2, 1094

Abstract

In this study, novel metal free organic sensitizers for dye-sensitized solar cell based on phenoxazine were synthesized and characterized. Novel metal free organic sensitizers contained phenoxazine moiety as electron donor, cyanoacetic acid as electron acceptor.

To improve photovoltaic, photo electrochemical properties and efficiency, dye-sensitizer containing methoxy phenyl group as additional donating group and containing bi-anchoring group.

The methoxy phenyl group is almost perpendicular to the Phenoxazine core, which leads to poor orbital overlap. Introduction of methoxy phenyl group caused blue shift of absorption spectrum, resulting in decreased J_{SC} . On the other hand, it showed improvement of V_{OC} due to suppress aggregation.

Dye-sensitizer containing bi-anchoring group showed a bathochromic shift due to improvement of J_{SC} than dye-sensitizer containing mono-anchoring. However, as the anchoring group increased, the number of proton on the surface of TiO_2 increased; thus, enhanced charge recombination resulted to decreased V_{OC} .

In conclusion, as the V_{OC} and the J_{SC} both increased and decreased, the four novel metal free organic sensitizers gave an efficiency of around 5%.

Key word : dye sensitized solar cell, metal free organic sensitizer, bathochromic shift, Phenoxazine, bi-anchoring, additional donating group.